

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58-219023

⑬ Int. Cl.³
B 29 D 7/08
C 08 L 1/10

識別記号

庁内整理番号
6653-4 F
6958-4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)12月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 樹脂薄膜の製造方法

⑯ 特 願 昭57-103488
⑰ 出 願 昭57(1982)6月15日
⑱ 発 明 者 大竹悦夫
横浜市戸塚区平戸町1956-1

⑲ 発 明 者 山本 薫
姫路市網干区新在家940
⑳ 発 明 者 黒田隆之
姫路市網干区新在家940
㉑ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社
堺市鉄砲町1番地

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 均一な緊張状態で保持された無配向のセルロースエステル薄膜の製造方法であつて、セルロースエステルを有機溶剤に溶解し、平滑なガラス板上に流延し、溶剤を除去してガラス板上に均一な厚みの薄膜を形成する工程と、薄膜をガラス板から分離する工程と、水中から薄膜を回収し、湿潤状態で支持枠に支持させた後乾燥させる工程とを含むことを特徴とする樹脂薄膜の製造方法。

(2) セルロースエステルが硝酸セルロースであることを特徴とする特許請求範囲第1項記載の樹脂薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はリソグラフィにおけるフォトリソの保護用樹脂薄膜の製造方法に関するものである。

集積回路の製造のためのリソグラフィにおいて光源に紫外線を用いたフォトリソは、高い解像力と高い生産性が特徴であり、特に集積度の高いウエハ乃至チップの製造に極めて有用である。この場合、光源の波長が短いほど解像力が高くなるので、ディープUV光が一般に用いられる。

この方式は、解像力が高いだけにフォトリソの画像面上への小さなゴミの付着はエッチング画像の精度を低下させ、不良品発生の原因になるほか、ゴミ除去の作業により、フォトリソ自体を傷めやすく、その寿命を低下させる。

上記の対策として、フォトリソの画像面側の光路中に樹脂薄膜を挿入して、空気中のゴミの付着からフォトリソ画像を保護する方法が用いられている。この場合、ゴミはフォトリソの画像面上に付着するかわりに、樹脂薄膜の表面に付着することになる。この際、薄膜自身の厚み及びフォトリソ画像と薄膜との距離が全面にわたって一定であれば、薄膜上の異物、即ちゴミの存在の影響をレジスト面においてアウトフォーカシング

させることが可能であり、フォトマスク画像に忠実なパターンを露光により得ることができる。

このようなフォトマスク保護用の薄膜は半導体産業において極めて有用なものであるが、その製造方法が未だに確立されていない。

発明者等は、鋭意研究の結果、薄膜材料としてセルロースエステルを使用し、これを流延して得られた薄膜を水中で回収し、生乾きの状態で支持枠に均一に固着したのち乾燥することにより、フォトマスク保護用に適した樹脂薄膜が得られることを認め、本発明に到達した。

本発明に使用する薄膜の材料に要求される物性は以下の通りである。

- イ．露光に使用する光の特定領域（特にこの場合UV領域）で、できるだけ吸収が少いこと。
- ロ．薄い膜厚でも充分強度があり、支持枠で支持した後、クリープや収縮のないこと。
- ハ．結晶や配向により透過光に方向性を生じせしめないこと。

また、薄膜の製造には次の条件を満足させる

μmなどの一定の厚みのものが使用される。

流延時の流延基盤を平滑なガラス板とし、溶媒除去後水中に浸漬すると、薄膜はガラス板から自然に剥がれるので、容易に回収することができる。この薄膜を支持枠に直接マウントし、生乾きの状態のとき、支持枠と膜の接触部分にそって、揮発性の溶剤を少量塗布し乾燥させると、膜が支持枠に接着するとともに、ごく僅かに膜が収縮しようとして、均一な緊張状態での支持が得られる。

硝酸セルロースをはじめとするセルロースエステルは透明度が高く、UV領域にも吸収が少く、光学的にすぐれた材料である。また、結晶性が小さいのに分子構造が剛直であるため、成形後のディメンショナルスタビリティがある。適当な流延溶剤が利用でき、ガラス板への密着性に乏しいため、力を加えずに薄膜だけを回収することができ薄膜は水により、ごく僅か膨潤するなど種々の利点があるが、本発明はこれらの利点をたくみに利用したものである。

一般にセルロースエステルの加工性は、可塑剤

が必要である。

ニ．薄くて厚みの均一な膜とすること。

ホ．所定の厚みの膜とすること。

ヘ．フレームに支持した状態が均一な緊張を保っていること。

ト．製膜及び支持の過程で膜を配向させないこと。本発明の方法によって製造した樹脂薄膜は、これらの条件を満足させるものである。

本発明に使用する膜材料はセルロースエステルであり、セルロースエステルとは、硝酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸酢酸セルロースなどを指す。就中、硝酸セルロースは本発明の目的に特に適当である。

樹脂薄膜の製造には、所謂流延方式を用いることによって、配向性のない膜を得る。セルロースエステルはケトン、低級脂肪酸エステルなどの比較的沸点溶剤に容易に溶解し、溶液粘度及び流延厚みを規定することにより所定の出来上り厚みの薄膜を製造することができる。フォトマスク保護用薄膜には、例えば $2.8 \pm 0.3 \mu\text{m}$ や 4.5 ± 0.3

を使用することにより向上するが、可塑剤の使用はUV領域の吸収、ガラス面への接着性、クリープ性など、本発明の目的には好ましくない効果が出るので、本発明においては可塑剤は使用しない方が望ましい。

即ち、本発明はセルロースエステルを有機溶剤に溶解し、平滑なガラス板上に流延し、溶剤を除去してガラス板上に均一な厚みの薄膜を形成する工程と、薄膜を形成したガラス板を水中に浸漬して薄膜をガラス板から分離する工程と、水中から薄膜を回収し、湿潤状態で支持枠に支持させた後乾燥させる工程とを含むことを特徴とする樹脂薄膜の製造方法である。

以下に実施例によりさらに本発明を説明する。

実施例 1.

硝化綿RS-5（ダイセル化学工業製、イソプロパノール湿綿、固型分70%）64g、メチルエチルケトン146g、酢酸ブチル120g及びトルエン120gからなる硝化綿ドープを、クリアランス50μmのパーコーターを用

いて、平滑なガラス板上に塗布し、24時間室温(20℃)に放置乾燥し、さらに60℃で1時間乾燥した。乾燥フィルム化した硝化綿をガラス板ごと静かに清浄な水中に浸漬した。留時放置すると、硝化綿フィルムはガラス板から自然に剥離したので、一旦直径約150mmの円形アルミフレームを用いて形を崩さないようすくい上げ、該フレーム内の部分を内径100mm、外径110mm、厚み10mmのアルミニウム支持枠の上面にマウントした。次いで、フィルムの支持枠との接触界面に沿って、少量のメチルエチルケトンを塗布し、風乾することによって、フィルムを支持枠に接着させた。支持枠の外側にはみ出している部分のフィルムを切り除き、60℃で3時間乾燥させると、均一な緊張度で支持された厚さ3μm(比重1.6)の硝酸セルロースフィルムが得られた。

尚、支持枠の厚みは、フォトマスク面像面と樹脂薄膜との間の光路中における一定の間隔を形成するスペーサーとして働くことになる。

実施例2.

実施例1の硝化綿ドープに代えて、酢酸綿LT-10.5(ダイセル化学工業製)60g、塩化メチレン846g及びメタノール94gからなる酢酸綿を用いて、実施例1に準じて酢酸セルロースフィルムを作製した。但し流延厚みは50μm、支持枠とフィルムとの接合に用いた溶剤は塩化メチレン/メタノール=9/1の混合溶剤であった。同様にして均一な緊張度で支持された厚さ3μm(比重1.3)のフィルムを得た。

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社

手 続 補 正 書

昭和58年6月1日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示 昭和57年特許願第103488号
2. 発明の名称 樹脂薄膜の製造方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府堺市伏見町1番地

名 称 (290) ダイセル化学工業株式会社

代表者 久 保 田 賢 文

4. 補正命令の日付 (自発)

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

別紙のとおり

別 紙

- (1) 明細書第1頁「特許請求の範囲」の欄を下記のとおり補正する。

~~特許請求の範囲~~

- (1) 均一な緊張状態で保持された無配向のセルロースエステル薄膜の製造方法であって、セルロースエステルを有機溶剤に溶解し、平滑なガラス板上に流延し、溶剤を除去してガラス板上に均一な厚みの薄膜を形成する工程と、水中で薄膜をガラス板から分離する工程と、水中から薄膜を回収し、湿潤状態で支持枠に支持させた後乾燥させる工程とを含むことを特徴とする樹脂薄膜の製造方法。

- (2) ~~セルロースエステルが硝酸セルロースであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の樹脂薄膜の製造方法。~~

- (2) 明細書第8頁11行目の次に下記を加入する。

実施例3.

硝化綿R8-7(ダイセル化学工業製、イ

ソプロパノール混縮、固型分70%) 20g、酢酸ブチル50g、酢酸イソブチル50g及びシクロヘキサノン90gからなる硝化綿ドーブを作成した。

このドーブの23℃における粘度は480cpであった。このドーブを用いてスピンコーティング法によりフィルムを作成した。即ち、スピナーにガラス板をセットし、70rpmで回転させつゝ、その回転中心に上記ドーブを5秒間を要して滴下した。滴下終了後直ちに回転速度を1050rpmに上昇(立ち上り所要時間0.2秒)させ、この速度で15秒間維持する間に遠心流延させた後、回転を停止させた。

次にガラス板をスピナーから取り外し、24時間室内(23℃、60%RH)に放置乾燥し、さらに60℃で1時間乾燥した。以下実施例1と同様にして水中浸漬し、ガラス板から生成フィルムを剝離し、アルミニウム支持枠にマウントし、接着支持させた。支持枠ごと60℃、3時間乾燥し、平均厚み0.29μm、厚みむら

作成した。

このドーブの23℃における粘度は550cpであった。

上記のドーブを用い、ガラス板上に滴下するときの回転速度が200rpm、滴下所要時間7秒間、遠心流延の回転速度850rpmとしたほかは、実施例3と同様に操作し、平均厚さ0.29μm、厚みむら0.03μm以下の均一な緊張度で支持された酢酸セルロースフィルムを得た。

(以 上)

0.03μm以下の均一な緊張度で支持された硝酸セルロースフィルムを得た。

実施例4.

硝化綿RS-120(ダイセル化学工業製、イソプロパノール混縮、固型分70%) 10g、酢酸ブチル47.6g、酢酸イソブチル47.6g及びシクロヘキサノン94.8gからなる硝化綿ドーブを作成した。このドーブの23℃における粘度は300cpであった。

上記のドーブを用い、且つ遠心流延の回転速度を780rpmとしたほかは、実施例3と同様に操作し、平均厚さ0.09μm、厚みむら0.005μm以下の均一な緊張度で支持された硝酸セルロースフィルムを得た。

実施例5.

酢酸綿L-20(ダイセル化学工業製、乾燥収率5%) 18.5g、エチレングリコールアセテートモノメチルエーテル91.2g、シクロヘキサノン45.6g、酢酸ブチル22.8g及び酢酸イソブチル22.8gからなる酢酸綿ドーブを

2. 特殊形状の膜

- (1) 均一な膜状膜で被覆された凹面内のセルロースエステル膜の製造方法であつて、セルロースエステルを溶剤溶液に溶解し、平均なガラス板上に溶解し、溶剤を除去してガラス板上に均一な厚みの膜を形成する工程と、水中で膜をガラス板から分離する工程と、水中から膜を回収し、膜状膜で文付枠に文付させた膜状膜を成る工程とを含むことを特徴とする凹面膜の製造方法。

- (2) セルロースエステルが膜状セルロースであることを特徴とする特殊形状膜図1及び図2の凹面膜の製造方法。

特開昭58-219023 (5)

手 続 補 正 書

昭和58年7月6日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事 件 の 表 示

昭和57年特許願第103488号

2. 発 明 の 名 称

樹脂薄膜の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地

名 称 (290) ダイセル化学工業株式会社

代表者 久保田 英 文



4. 補正命令の日付(自発)

5. 補 正 の 対 象

「発明の詳細な説明」の欄(58年6月1日の手続補正書)

6. 補 正 の 内 容

- (1) 58年6月1日付手続補正書第2頁最下行に「平均厚み
0.29 μ m」とあるのを「平均厚さ2.89 μ m」に訂正する。

58

- (2) 58年6月1日付手続補正書第3頁第12行に「平均厚さ0.09 μ m」とあるのを「平均厚さ0.90 μ m」に訂正する。

- (3) 58年6月1日付手続補正書第4頁第7行に「平均厚さ0.29 μ m」とあるのを「平均厚さ2.90 μ m」に訂正する。

以 上

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-219023

(43)Date of publication of application : 20.12.1983

(51)Int.Cl.

B29D 7/08
// C08L 1/10

(21)Application number : 57-103488

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 15.06.1982

(72)Inventor : OTAKE ETSUO
YAMAKI KAORU
KURODA TAKAYUKI

(54) MANUFACTURE OF RESIN MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain membrane for protection of photomask, by a method wherein cellulose ester is dissolved in organic solvent, and extendedly flowed on a smooth glass plate. After removing the solvent, the glass plate is dipped into water, a membrane being separated and recovered from the water, and it is dried by holding it with a holding frame in wetting condition.

CONSTITUTION: Cellulose ester is dissolved in organic solvent, being flowed extendedly on the smooth glass plate, and the membrane having uniform thickness is formed on the glass plate by removing the solvent. Then, the glass plate on which the membrane is formed, is dipped into water, and the membrane is recovered from the water by separating it from the glass plate. After holding it with the holding frame in wetting condition, it is dried. Thus, non-orientated cellulose ester membrane kept in uniform tense condition, especially suitable for protection of photomask can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office